



<p>(51) 国際特許分類7 C07D 487/22, C09B 47/22, C09D 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/64901</p> <p>(43) 国際公開日 2000年11月2日 (02.11.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02696</p> <p>(22) 国際出願日 2000年4月25日 (25.04.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/119248 1999年4月27日 (27.04.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI, KAISHA)[JP/JP] 〒102-8172 東京都千代田区富士見1丁目11番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 加藤芳則(KATOH, Yoshinori)[JP/JP] 〒331-0044 埼玉県大宮市日進町20-1639-1 Saitama, (JP) 北山弘和(KITAYAMA, Hirokazu)[JP/JP] 〒330-0835 埼玉県大宮市北袋町2-336-322 Saitama, (JP) 白崎康夫(SHIRASAKI, Yasuo)[JP/JP] 〒330-0826 埼玉県大宮市南中野61-7 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 佐伯憲生(SAEKI, Norio) 〒110-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PHTHALOCYANINE COMPOUNDS, WATER-BASE INK COMPOSITIONS AND COLORED PRODUCTS</p> <p>(54)発明の名称 フタロシアニン化合物、水性インク組成物及び着色体</p> <p>(57) Abstract Novel phthalocyanine compounds or salts thereof, which have hues suitable for ink-jet recording and are excellent in the light resistance and fastness of records and useful as black colorants or the like; ink compositions containing the same; methods for ink-jet recording by using the compositions; cases in which the compositions are put; ink-jet printers fitted with the cases; and products colored with the colorants. The novel phthalocyanine compounds or salts can be easily prepared by reacting an aminophthalocyanine with (meth)acrylic acid.</p>		

(57)要約

本発明はインクジェット記録に適する色相を有し、かつ記録物の耐光及び堅牢度が強い黒色色素等として有用な新規なフタロシアニン化合物またはその塩、該化合物を含むインク組成物、該インク組成物を使用するインクジェット記録方法、該インク組成物を収納した容器、該容器を装着したインクジェットプリンタ及び該色素により着色された着色体を提供するものである。

本発明の新規なフタロシアニン化合物またはその塩は、アミノフタロシアニン類と（メタ）アクリル酸とを反応させることにより容易に得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TR	トルコ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	YU	ユーゴスラヴィア
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー		
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

フタロシアニン化合物、水性インク組成物及び着色体

技術分野

本発明は、新規なフタロシアニン化合物、その塩を含む水性インク組成物及びそれによる着色体に関する。

背景技術

各種カラー記録法の中で、その代表的方法の一つであるインクジェットプリンタによる記録方法はインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。これは、記録ヘッドと被記録材料とが接触しないため音の発生が無く静かであり、また小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。従来、万年筆、フェルトペン等のインク及びインクジェット記録用インクとしては、水溶性染料を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されており、これらの水性インクにおいてはペン先やインク吐出ノズルでのインクが目詰まりを防止するべく一般に水溶性有機溶剤が添加されている。これらの従来のインクにおいては、十分な濃度の画像を与えること、ペン先やノズルの目詰まりを生じないこと、被記録材上での乾燥性がよいこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求される。また形成される画像は十分な耐光性及び耐水性等を有することが要求されている。また、種々の色相のインクが種々の染料から調製されているが、それらのうち黒色インクはモノカラーおよびフルカラー画像の両方に使用される最も重要なインクである。これら黒色インク用の染料として今日まで非常に多くの出願（例えば特開昭55-144067号、特開昭57-207660号、特開昭58-147470号、特開昭59-93766号、特開昭62-190269号、特開昭62-246975号、特開昭63-22867号、特開昭63-33484号、特開平1-93389号、特開平2-140270号、特開平3-167270号、特開平3-200852号、特

開平 4-359065 号、特開平 6-172668 号、特開平 6-248212 号、特開平 7-26160 号、特開平 7-268256 号等）がされているが、市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。

インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。特に普通紙ではこの要求が強い。しかし、中でも需要が最も広い黒色について、これらの要求を満たすものがない。一方加工紙での耐水性については多孔質シリカ、アルミナゾルまたは特殊セラミックスなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をカチオン系ポリマーやPVA樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより大幅に改良され、既にインクジェットプリント用の各種コート紙が市販されている。しかし、耐水性は顔料系インクと比較すると未だ劣るレベルであり、顔料系インクレベルの耐水性を有する染料及びインク技術の発明が望まれている。また耐光性についても大幅に改良させる技術は確立されておらず、その改良が重要な課題となっている。

インクジェット記録用水性インクに用いられる黒色の色素骨格としてはジスアゾ体、トリスアゾ体またはテトラアゾ体等のようにアゾ系が代表的である。しかしアゾ系については耐水性は比較的良好なものがあるが、耐光性は銅フタロシアニン系に代表されるシアン染料に比べ劣る水準である。そのため黒色インクは、性能に優れた複数の色素の混合によるものが一般的である。

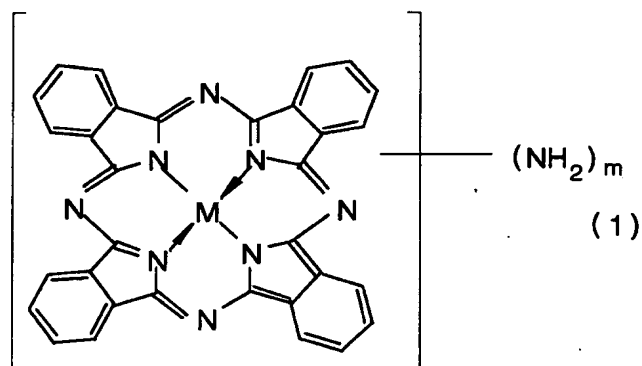
本発明は、望ましくは単色でインクジェット記録に適する黒色の色相を有し、且つ記録物の耐水、耐光性堅牢度が顔料系インクに近く、更にバーコード印字等近赤外光の読みとりの可能な黒色色素及び水性黒色インク組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、後記一般式(1)で表されるアミノフタロシアニン類と(メタ)アクリル酸(アクリル

酸または／及びメタクリル酸を意味する。以下同じ。)との反応生成物であるカルボニル基を含有するフタロシアニン化合物またはその塩が上記目的に適する性質を有することを見出し、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

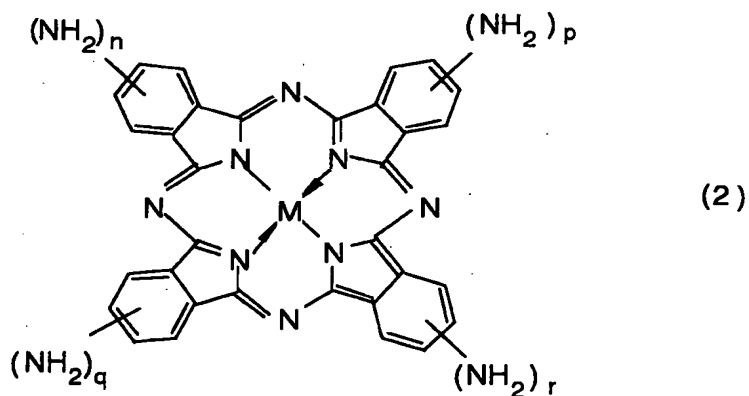
(1) 下記一般式 (1)



(式 (1) 中、Mは2個の水素原子または金属原子を示し、mは4以下の数である。)

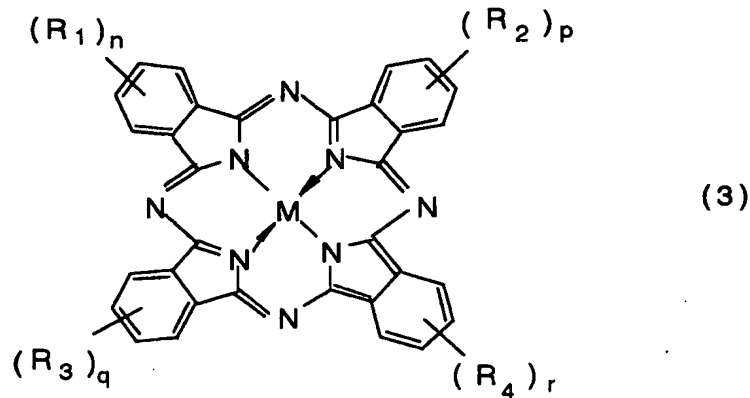
で表されるアミノフタロシアニン類と(メタ)アクリル酸とを反応させることにより得られるフタロシアニン化合物またはその塩、

(2) 下記一般式 (2)



(式 (2) 中、Mは2個の水素原子または金属原子を示し、n、p、q及びrは0または1を示す。但し、 $n + p + q + r$ は1~4である。)

で表されるアミノフタロシアニン類と（メタ）アクリル酸とを反応させることにより得られる下記一般式（３）



（式（３）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して、 $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ 若しくは $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$ 、 $\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 若しくは $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2$ 、または NH_2 のいずれかの基を表し、 M 、 n 、 p 、 q 、 r は式（２）におけるのと同じ意味を表す。）

で表されるアルカリ可溶性のフタロシアニン化合物またはその塩、

（３）金属原子がニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、鉄またはコバルトである前項（１）または（２）に記載のフタロシアニン化合物またはその塩、

（４）金属原子が銅である前項（３）に記載のフタロシアニン化合物またはその塩、

（５）フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアルカリ塩であり、且つそのアルカリ塩の水に対する溶解度が２質量％以上である前項（２）に記載のフタロシアニン化合物の塩、

（６）前項（２）に記載のフタロシアニン化合物の塩を含有する水性インク組成物、

（７）フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアルカノールアミン塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩またはアンモニウム塩である前項（６）に記載の水性インク組成物、

(8) フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアンモニウム塩である前項(6)に記載の水性インク組成物、

(9) 水及び水溶性有機溶剤を含有する前項(6)に記載の水性インク組成物、

(10) 水性インク組成物中の無機塩の含有量が1質量%以下である前項(6)に記載の水性インク組成物、

(11) 水性インク組成物がインクジェット記録用である前項(6)に記載の水性インク組成物、

(12) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして前項(6)に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

(13) 被記録材が情報伝達用シートである前項(12)に記載のインクジェット記録方法、

(14) 前項(6)に記載の水性インク組成物を含有する容器、

(15) 前項(14)に記載の容器を有するインクジェットプリンタ、

(16) 前項(2)に記載のフタロシアニン化合物またはその塩を有する着色体、に関する。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1ないし4で得られた化合物の分光光度計による吸収スペクトル図を示す。

第2図は 本発明の実施例2の原料の化合物(反応前)と生成した化合物(反応後)の同一溶媒中の可視部吸収スペクトル図を示す。

第3図は本発明の実施例2で用いたアミノフタロシアニン化合物の赤外吸収スペクトル図を示す。

第4図は本発明の実施例2で得られたフタロシアニン化合物の赤外吸収スペクトル図を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明のフタロシアニン化合物(以下特に断らない限りその塩を含む)は、ア

ミノフタロシアニン類と(メタ)アクリル酸とを反応させることにより得られる。この化合物は、アミノフタロシアニン類のアミノ基に(メタ)アクリル酸が反応したもの、具体的にはフタロシアニン骨格に結合するアミノ基の一部または全部がカルボキシエチルアミノ基(メタクリル酸の場合には、エチル基上にメチル置換基を有する)となったものと考えられる。本発明の新規なフタロシアニン化合物は、アルカリ水溶液可溶性であり、かつ各種の耐候性もよいことから、新規色素、特に黒色色素若しくは黒色染料として有用である。

本発明のフタロシアニン化合物は、一般式(3)に示した化合物が主成分と考えられるが、カルボキシル基とビニル基との反応も知られていることから、アミノフタロシアニン類と(メタ)アクリル酸が反応した後更にそのフタロシアニンのカルボキシル基と(メタ)アクリル酸のビニル基が反応した化合物も副生成物として含有していると考えられる。これらの化合物を含有していても使用することができる。

本発明のフタロシアニン化合物を製造するには、例えばアミノフタロシアニン類とアクリル酸またはメタクリル酸とを溶媒中で加熱反応させればよい。

溶媒として、反応原料でもあるアクリル酸またはメタクリル酸を使用することが出来る。この場合、反応に用いる(メタ)アクリル酸の量は、原料であるアミノフタロシアニン類と混合した際、攪拌可能な量であれば良く、アミノフタロシアニン類の質量に対して、3倍(質量:以下特に断らない限り同じ)以上、更に経済性等を考慮すると3~10倍程度が好ましいが、これらに限定されるものではない。

他の溶媒を使用する場合、その他の溶媒は、基本的にアクリル酸およびメタクリル酸に対し不活性なものが使用され、例えば酢酸、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などがあげられるがこれらに限定されるものではない。これらの他の溶媒の使用量は、原料であるアクリル酸または(及び)メタクリル酸及びアミノフタロシアニン類と混合した際に、

攪拌可能であれば良く、アクリル酸または／及びメタクリル酸の使用量が多い場合にはこれらの他の溶媒の使用量は少なくともよい。通常アミノフタロシアニンの質量に対して1倍以上、更に、好ましくは1～8倍であるが、これらに限定されるものではない。また、これらの他の溶媒を併用する際のアクリル酸またはメタクリル酸の量は、アミノフタロシアニン類のアミノ基の総モル数に対して、等モル以上使用すればよい。反応速度や未反応物の低減の観点からは、アミノフタロシアニン類の質量に対し2倍以上使用するのが好ましく、通常2～10倍程度使用することが好ましいが、これらに限定されるものではない。

アミノフタロシアニン類とアクリル酸またはメタクリル酸の反応温度は、アクリル酸、メタクリル酸の熱重合を回避できる温度が好ましく、例えば30℃から140℃、さらに好ましくは60℃から120℃の範囲で実施されるが、用途に応じてアクリル酸及びメタクリル酸の重合物が混入してもかまわない場合はこの限りではない。また、これらの、重合を回避する目的で、メトキノン、ヒドロキノン等の既知の重合禁止剤を併用しても良い。また、重合禁止剤として、酸素も有効であり、反応系に空気吹き込みながら実施してもよい。

上記の方法で合成される化合物は、通常遊離酸の形あるいはその塩の形で得られる。遊離酸とするには、例えば酸析すればよい。また、得られた塩以外の塩にするには、例えば遊離酸にしたものに所望の有機または無機の塩基を添加する通常の塩交換法を利用すればよい。有機または無機の塩基として、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン（好ましくは炭素数1～6のモノ、ジまたはトリ低級アルカノールアミン、より好ましくは炭素数2ないし3のジアルカノールアミン）、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などの水溶性塩が好ましいが挙げられるがこれらに限定されるものではない。又、反応生成物に有機または無機の塩基を加えても溶解しない場合は、濾過行程を経ても良い。本発明のフタロシアニン化合物の塩がアルカリ塩である場合、該アルカリ

塩の水に対する溶解度は、好ましくは2質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上である。

本発明のフタロシアニン化合物は、反応が進むにつれアクリル酸やメタクリル酸に不溶解の化合物になるため、生成物の取り出し後の濾液は次の反応溶媒として再利用可能である。

また、本発明のフタロシアニン化合物の生成の確認は、赤外吸収スペクトルで、原料アミノフタロシアニン類には無い 1700 cm^{-1} 付近にカルボニル基による強い極大吸収が現れることにより確認することができる。

以上のようにして、得られたフタロシアニン化合物は原料のアミノフタロシアニン類とは異なり、アルカリ可溶性で、通常黒色を示し、黒色色素としての性質を有するものである。この得られたフタロシアニン化合物の化学構造式は得られた理化学的性質からは必ずしも明確に特定されないが、得られた理化学的性質及び原料化合物の反応性等を総合的に考慮すると、少なくとも、反応生成物の主成分は一般式(3)で示されるフタロシアニン化合物であると考えられる。また、得られた本発明のフタロシアニン化合物は前記した副生成物や、又後記する未還元ニトロ基含有フタロシアニン化合物等が含まれても本発明の色素としての性能を有する限り、本発明の範囲に入るものである。

なお、本発明で原料として使用する前記式(1)で表されるアミノフタロシアニン類は、公知の方法若しくはそれに準じた方法で合成することができる。例えばフタロシアニン類の合成法として公知の方法に準じて、無水フタル酸類と4-ニトロフタル酸類を任意の割合で用い、尿素と触媒(青銅粉など)の存在下、既知の方法で加熱反応させてニトロ基を含むフタロシアニンを合成したのち、ニトロ基の還元を行うことにより得られる。無水フタル酸類と4-ニトロフタル酸類との反応時に金属または金属塩を使用しないと、Mが2つの水素原子であるものが、使用するとMが対応する金属であるものが得られる。前記式(1)において、mは無水フタル酸類と4-ニトロフタル酸類の使用割合により、平均値として4

以下の数となる。また、アミノフタロシアニン類はその中心に金属を配位していてもよく、一般的に金属を配位しているほうが熱、光などに堅牢である。Mの金属の例としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、鉛などがあるがこれらに限定されるものではない。特にMが銅のアミノフタロシアニンは C. I. Sulphur Green 14 の原料として使用されている。

本発明のフタロシアニン化合物の原料として用いるアミノフタロシアニン類は対応するニトロ化合物のニトロ基の還元によって得られるが、原料として用いるアミノフタロシアニン類中に未還元 of ニトロ基が残っていても本発明を実質的に阻害しない限り使用上問題はない。ニトロ基の存在の有無は得られた化合物の E S I マススペクトルを測定することにより確認できる。

本発明の水性インク組成物は、本発明のフタロシアニン化合物の水溶性塩を水または水溶性溶媒（水溶性有機溶剤または水と混和可能な有機溶剤含有水）に溶解したものである。水性インク組成物に適する本発明のフタロシアニン化合物の水溶性塩は、通常水に対する溶解度が2質量%以上、好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上のものであれば何れも使用できるが、前記アルカノールアミン塩、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩が好ましい。インクのpHは6～11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば水性インク組成物中で1%以下程度である。通常反応終了後、水溶媒での洗浄により、水性インク組成物に適する無機物の含有量が少ない本発明のフタロシアニン化合物を得ることができるが、更に、無機物の少ない本発明の色素成分を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法または本発明の色素成分の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール等のアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥するなどの方法で脱塩処理すればよい。

本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製される。本発明のフタロシア

ニン化合物またはその塩は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは1～10質量%、更に好ましくは2～8質量%程度含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤0～30質量%、インク調製剤0～5質量%含有していても良い。残部は水である。

本発明のインク組成物は、蒸留水等不純物を含有しない水に、本発明の化合物またはその塩及び必要により、下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。また、水と下記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に本発明の化合物またはその塩を添加、溶解してもよい。また必要ならインク組成物を得た後で濾過を行い、狭雑物を除去してもよい。

水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール（IPA）、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4アルカノール、N，N-ジメチルホルムアミドまたはN，N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド（好ましくはC1～C3低級カルボン酸のN，N-モノまたはジC1～C3アルキルアミド）、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン（N-メチル-ピロリドン）等のラクタム（好ましくは4～7員環のラクタム）、1，3-ジメチルイミダゾリジン-2-オンまたは1，3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素類（好ましくはC1～C3のアルキル置換基を有してもよい5～6員環の環式尿素）、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトンまたはケトアルコール（好ましくはC3～C6のケトンまたはケトアルコール）、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル（好ましくは5～6員環の環状エーテル）、エチレングリコール、エチレンチオグリコール、1，2-または1，3-プロピレングリコール、1，2-または1，4-ブチレングリコール、1，6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の（C2～C6）アルキレン単位を有するアルキレングリコールまたはアルキレンチオグリコールのモノマー、

オリゴマーまたはポリマー（ポリアルキレングリコールまたはポリアルキレンチオグリコール）、グリセリン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール等のポリオール（好ましくはC1～C6のトリオール）、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジエチレングリコールモノエチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノメチルエーテルまたはトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの（C1～C4）アルキルエーテル（好ましくは水酸基を1～3個有するC2～C3の多価アルコールの（C1～C4）アルキルエーテル）、 γ -ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等があげられる。

インク調製剤としては、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤、その他のインク調製用添加剤などがあげられる。

防腐防黴剤としては、例えば無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキシイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを例えば6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例としては、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。特に水酸化アンモニウムで調整した場合、耐水性が優れた印刷物を供給することができる。これは被記録材料に印刷時アンモニウムイオンがアンモニアとして揮発するためと思われる。

キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン、スルホン化したベンゾトリアゾールなどが挙げられる。染料溶解剤としては、例えば ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素などが挙げられる。界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系などの公知の界面活性剤が挙げられる。

本発明のインクジェット記録方法の被記録材（基材）としては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維及び皮革等が挙げられる。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオンポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）や光沢紙（フィルム）と呼ばれ、例えばピクトリコ（商品名、旭硝子（株）製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート（いずれも商品名、キャノン（株）製）、カラーイメージジェット用紙（商品名、シャープ（株）製）、スーパーファイン専用光沢フィルム（商品名、セイコーエプソン（株）製）、ピクタファイン（商品名、日立マクセル（株）製）等が挙げられる。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

本発明の水性インク組成物は、本発明のフタロシアニン化合物またはそれと他

の1種以上の化合物を含有していても良く、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンプ、または記録法、特にインクジェット印捺法における使用に適する。この場合著しい高濃度及び水、日光、および摩擦に対する良好な耐性を有する高品質の黒色印捺物が得られる。本発明のフタロシアニン化合物は、普通紙更にインクジェット専用紙において一層高い耐水性、耐光性を有する。

本発明の水性インク組成物は水への溶解性が高く貯蔵中沈殿の分離が生じない。また本発明の水性インク組成物をインクジェットプリンタにおいて使用する場合、噴射ノズルの目詰まりが生ずることなく、比較的長い時間（一定の再循環下における使用または断続的に中間的遮断下での使用）においても本発明の水性インク組成物は分解や濃度低下等の物理的性質の変化は生じない。

本発明の容器は上記の水性インク組成物を含有する。また、本発明のインクジェットプリンタはこの水性インク組成物を含有する本発明の容器がインクタンク部分にセットされたものである。さらに、本発明の着色体は上記の本発明のフタロシアニン化合物またはその塩で、好ましくは上記のインク組成物で着色されたものである。

本発明の水性インク組成物は、JNC（社団法人 日本印刷産業機械工業）のJAPAN Colorの標準黒色に近似した理想に近い黒色であり、各種光源下でも安定した黒色を示し、演色性も優れている。また、耐光性及び耐水性の優れた既存のマゼンタ、シアン、イエローと共に用いることで耐光性及び耐水性の優れたカラーの記録物を得ることができる。

また 本発明のフタロシアニン化合物は、近赤外部に高い吸収をもっているため、近赤外光を読み取りに用いるバーコードなどの印字に適しており、本発明の水性インクは非常に有用である。

実施例

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、本文中部及び%とあるのは、特別の記載のない限り質量基準である。

実施例 1

冷却管のついた四つ口フラスコに、アミノ基を1分子内に平均で3.2個有する銅フタロシアニン20部、ついでアクリル酸100部を仕込み、オイルバスで75℃まで1時間で昇温し、同温度で12時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、60℃の水1000部で充分水洗し、乾燥したところ、26.2部の黒色フタロシアニン化合物を得た。得られた化合物中の無機塩含量はNaCl 0.0391%、Na₂SO₄ 0.4110%で合計0.4501%であった。この化合物のアンモニウム塩にしたときの溶解度は8%であり、0.05g/1000ml（イオン交換水中）でのλ_{max}は687.2nmであった。

実施例 2

冷却管のついた四つ口フラスコに、アミノ基を1分子内に平均で3.2個有する銅フタロシアニン20部、ついでアクリル酸100部、ヒドロキノン0.5部を仕込み、オイルバスで90℃まで1時間で昇温し、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、60℃の水1000部で充分水洗し、乾燥したところ、27.9部の黒色フタロシアニン化合物を得た。得られた化合物中の無機塩含量はNaCl 0.0320%、Na₂SO₄ 0.0664%で合計0.0984%であった。この化合物のアンモニウム塩にしたときの溶解度は10%であり、0.05g/1000ml（イオン交換水中）でのλ_{max}は732.8nmであった。

実施例 3

冷却管のついた四つ口フラスコに、アミノ基を1分子内に平均で3.2個有する銅フタロシアニン20部、ついで酢酸85部、アクリル酸25部、ヒドロキノン0.5部を仕込み、オイルバスで115℃まで1時間で昇温し、同温度で2時

間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、60℃の水1000部で充分水洗し、乾燥したところ、25.9部の黒色フタロシアニン化合物を得た。得られた化合物中の無機塩含量はNaCl 0.0333%、 Na_2SO_4 0.8240%で合計0.8573%であった。この化合物のアンモニウム塩にしたときの溶解度は7%であり、0.05g/1000ml（イオン交換水中）での λ_{max} は682.8nmであった。

実施例4

冷却管のついた四つ口フラスコに、1分子内に平均4.0個のニトロ基を有する銅フタロシアニン類を還元してして得た未還元ニトロ基を含む銅配位アミノフタロシアニン類20部、ついでアクリル酸100部、ヒドロキノン0.5部を仕込み、オイルバスで90℃まで1時間で昇温し、同温度で6時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却したのち、目的物をヌッチェで濾過し、60℃の水1000部で充分水洗し、乾燥したところ、32.1部の黒色フタロシアニン化合物を得た。得られた化合物中の無機塩含量はNaCl 0.4030%、 Na_2SO_4 0.5090%で合計0.9120%であった。この化合物のアンモニウム塩にしたときの溶解度は10%であり、0.05g/1000ml（イオン交換水中）での λ_{max} は750.0nmであった。

実施例4で得られた化合物のESIマスマスペクトルを測定したところ、ニトロ基の残存しているアクリル酸の付加したアミノフタロシアニン化合物も確認された。

吸収スペクトルの測定

上記各実施例で得られたものをアンモニウム塩にした後、濃度を0.05g/1000ml（イオン交換水中）に調整し、UV-2200型分光光度計（島津製作所（株）製）を用いて測定した吸収スペクトルを第1図に示す。

また実施例2で用いた原料アミノフタロシアニン化合物と実施例2で得られた本発明のフタロシアニン化合物のアンモニウム塩を濃度を0.05g/1000ml（DMFと2.8%アンモニア水1対1溶液中）に調整し、上記第1図の場

合と同様に測定した吸収スペクトルを第2図に示す。

実施例2で、用いた原料アミノフタロシアニン化合物及び得られた本発明のフタロシアニン化合物の赤外吸収スペクトルをそれぞれ第3図及び第4図に示す。

第2図の吸収スペクトルから原料アミノフタロシアニン化合物がアクリル酸と反応していることが確認された。また第3図及び第4図の赤外吸収スペクトルの結果から実施例2で得られた化合物にはアルキルの吸収 (3000 cm^{-1}) 及びカルボニルの吸収 (1700 cm^{-1} 付近) が認められ、分子中にアクリル酸が導入されていることが確認される。

実施例5

(A) インクの調製

下記組成の液体を調製し、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過する事により各インクジェット用水性インク組成物を得た。また水はイオン交換水を使用した。尚、インク組成物は、 $\text{pH}=8\sim 10$ 、総量100部になるように水、水酸化アンモニウムを加えて調製した。

表 1

上記実施例で得られた色素成分 (脱塩処理された物を使用)	5.0部
グリセリン	5.0部
尿素	5.0部
N-メチル-2-ピロリドン	4.0部
I P A	3.0部
ブチルカルビトール	2.0部
水+水酸化アンモニウム	76.0部
計	100部

得られたインク組成物の中の無機塩含量は下記の通りであった
 実施例1の化合物を含有するインク組成物：0.02251%

実施例 2 の化合物を含有するインク組成物：0.00492%

実施例 3 の化合物を含有するインク組成物：0.04289%

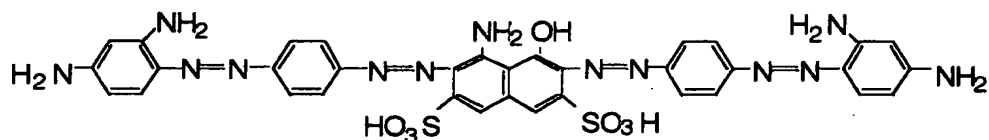
実施例 1 の化合物を含有するインク組成物：0.04560%

(B) インクジェットプリント

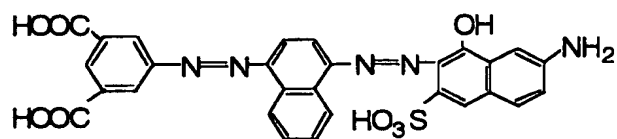
インクジェットプリンター（商品名：PICTY80L、NEC（株）製）を用いて、普通紙（商品名：キャノンプリンターペーパーA4 TLB5A4S、キャノン（株）製）、専用紙A（Color BJ PaperLC101（キャノン社製））及び専用紙B（カラーイメージジェット用コート紙STX73A4（シャープ社製））の3種の紙にインクジェット記録を行った。本発明の水溶性インク組成物（実施例1及び2）の記録画像の色相、耐光試験、耐水試験及び演色性の結果を表2に示す。

比較対象として実際に水溶性インクジェット用黒色色素として用いられている、下記式で表される、アゾ系色素のC.I. Direct Black 19（比較例1）と特開平2-140270号公報に記載化合物（比較例2）を同様のインク組成で本発明の黒色インクと光学濃度が合うように調整したインク組成物の記録画像の色相、耐光試験、耐水試験及び演色性の結果を表2に示す。

黒色染料



比較例 1



比較例 2

(C) 記録画像の評価

① 色相評価

記録画像の色相、鮮明性：記録紙をG R E T A G S P M 5 0（商品名、G R E T A G（株）製）を用いて測色し、 L^* 、 a^* 、 b^* 値を算出した。

② 耐光試験

カーボンアークフェードメーター（スガ試験機（株）製）を用い、記録画像に20時間照射した。判定級は、J I S L - 0 8 4 1に規定されたブルースケールの等級に準じて判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差（ ΔE ）を測定した。

③ 耐水試験

水を張ったビーカー中に記録紙を入れ、2分間攪拌した後取り出し風乾し、試験前後の変化をJ I S 変褪色グレースケールで判定するとともに、上記の測色システムを用いて試験前後の色差を測定した。

④ 演色性

標準光源の色相を基準にタングステン光下で見た場合の変色の程度を目視により判定した。

- 色相変化小さい。
- △ 色相変化やや大きい。
- × 色相変化大。

以上の①～④の結果を表2に示した。

⑤ 反射率カーブ

記録画像をC O M S E K - V測色システム（商品名、日本化薬（株）製）を用いて測色し、反射率カーブを求めた。反射率の測定結果を表3に示した。

表 2

		色相		耐光性	耐水性	演色性
	L*	a*	b*	判定値(ΔE)	判定値(ΔE)	
実施例 1						
普通紙	37.9	-0.8	-2.9	4 級(2.6)	5 級(1.0)	○
専用紙 A	28.7	0.1	-5.1	3-4 級(4.5)	5 級(1.9)	○
専用紙 B	20.3	-0.5	-4.5	3-4 級(4.5)	5 級(0.7)	○
実施例 2						
普通紙	34.5	0.2	-1.2	4 級(2.0)	5 級(1.1)	○
専用紙 A	24.6	1.1	-4.5	4 級(3.4)	5 級(0.9)	○
専用紙 B	16.9	-0.3	-2.1	4 級(2.7)	5 級(0.9)	○
実施例 3						
普通紙	45.2	-3.8	-2.3	4 級(2.3)	5 級(0.9)	○
専用紙 A	34.4	-3.3	-5.3	3-4 級(3.9)	5 級(2.0)	○
専用紙 B	28.0	-4.3	-5.8	3 級(6.8)	5 級(1.2)	○
実施例 4						
普通紙	37.2	1.3	0.6	4 級(2.8)	5 級(0.9)	○
専用紙 A	28.3	2.5	-3.2	3 級(7.4)	5 級(1.2)	○
専用紙 B	20.2	1.2	-1.2	3-4 級(5.7)	5 級(1.5)	○
比較例 1						
普通紙	35.6	-0.1	-2.3	4 級(2.0)	2 級(11.5)	○
専用紙 A	23.0	-2.4	-4.7	3-4 級(4.1)	4 級(2.9)	○
専用紙 B	16.4	-0.5	-2.3	4 級(1.5)	4 級(2.8)	○
比較例 2						
普通紙	29.2	2.9	-6.9	4 級(1.3)	3 級(6.2)	△
専用紙 A	21.9	5.4	-5.6	3 級(8.0)	5 級(1.0)	△
専用紙 B	15.6	5.1	-3.3	4 級(2.8)	2 級(10.3)	△

表 2 より、本発明の色素を用いたインクは、単色で黒色の色相を有しており、演色性も優れている。耐水堅牢度は普通紙や専用紙共に極めて良好である。又、

耐光性も極めて良好であり、被記録材（普通紙も含む）によって差がみられず安定な品質を供給することが可能なインクである。一方比較例 1 または 2 のアゾ系色素を用いて作製したインクでは普通紙や専用紙での耐水性が不良であり、また耐光性も使用する被記録材により品質のばらつきがみられる。

上記実施例 1 ～ 4 の専用紙 B での記録画像を測色し、各波長（400 ～ 700 nm）での反射率を下記表 3 に示す。この表 3 の各波長の反射率の結果から、本発明フタロシアニン色素は単色で黒色の色相をあることがわかる。

表 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
波長 (nm)	反射率 (%)	反射率 (%)	反射率 (%)	反射率 (%)
400	4.77	4.06	6.09	4.16
420	5.37	4.42	7.40	4.35
440	5.12	4.05	7.29	3.68
460	4.74	3.71	6.93	3.28
480	4.50	3.47	6.56	3.09
500	4.31	3.31	6.25	3.01
520	4.18	3.22	6.05	3.01
540	4.12	3.18	5.91	3.10
560	4.08	3.17	5.77	3.27
580	3.97	3.12	5.46	3.38
600	3.67	2.98	4.84	3.33
620	3.29	2.74	4.15	3.10
640	2.98	2.50	3.64	2.73
660	2.89	2.41	3.43	2.47
680	2.95	2.45	3.45	2.37
700	3.04	2.52	3.56	2.33

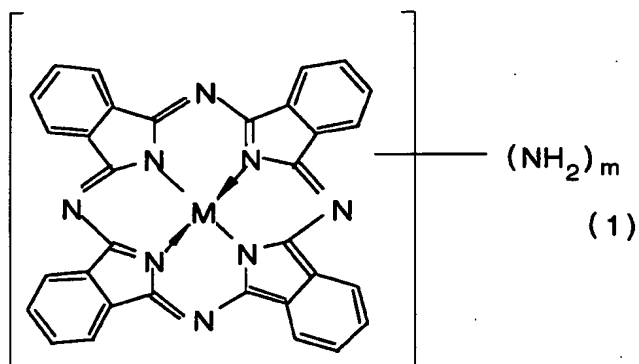
以上のことから本発明フタロシアニン色素を用いた黒色インクは使用用途の範囲が広い非常に優れた黒色インクであることがわかる。

産業上の利用の可能性

本発明のフタロシアニン化合物は水溶解性に優れ、新規な色素として有用であり、通常黒色を示し、黒色色素として使用される。この化合物をインク組成物に使用するとき、インク組成物製造過程でのメンブランフィルターに対するろ過性が良好という特徴を有する。又、このフタロシアニン化合物を使用した本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用の黒色インクとして使用した印刷物は耐光性及び耐水性に優れ、その品質は顔料に近く、マゼンタ、シアン及びイエロー染料と共に用いることで耐光性及び耐水性に優れたインクジェット記録が可能である。更に印刷面は理想に近い黒色であり、演色性も優れている。従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用黒色インクに極めて有用である。また近赤外部に高い吸収をもっていることから、近赤外光の読み取りに用いるバーコード等の印字としても非常に有効である。

請 求 の 範 囲

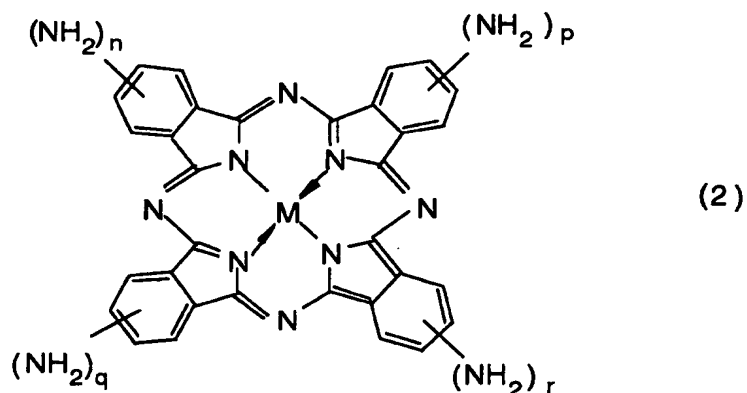
1. 下記一般式 (1)



(式 (1) 中、Mは2個の水素原子または金属原子を示し、mは4以下の数である。)

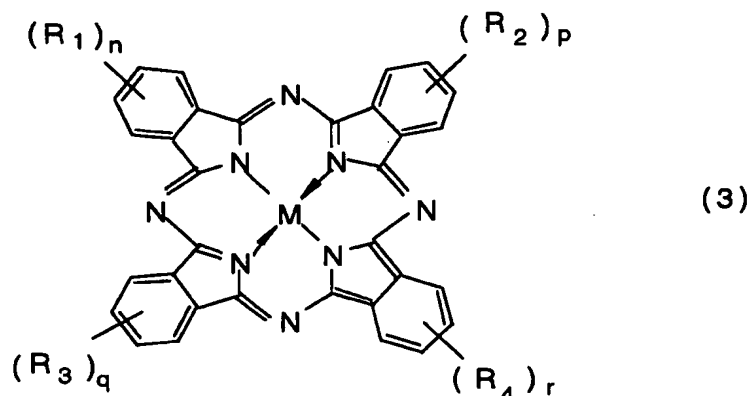
で表されるアミノフタロシアニン類と(メタ)アクリル酸とを反応させることにより得られるフタロシアニン化合物またはその塩。

2. 下記一般式 (2)



(式 (2) 中、Mは2個の水素原子または金属原子を示し、n、p、q及びrは0または1を示す。但し、n+p+q+rは1~4である。)

で表されるアミノフタロシアニン類と(メタ)アクリル酸とを反応させることにより得られる下記一般式 (3)



(式(3)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立して、 $\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOH}$ 若しくは $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH})_2$ 、 $\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 若しくは $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH})_2$ 、または NH_2 のいずれかの基を表し、 M 、 n 、 p 、 q 、 r は式(2)におけるのと同じ意味を表す。)

で表されるアルカリ可溶性のフタロシアニン化合物またはその塩。

3. 金属原子がニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、鉄またはコバルトである請求の範囲第1項または第2項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩。

4. 金属原子が銅である請求の範囲第3項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩。

5. フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアルカリ塩であり、且つそのアルカリ塩の水に対する溶解度が2質量%以上である請求の範囲第2項に記載のフタロシアニン化合物の塩。

6. 請求の範囲第2項に記載のフタロシアニン化合物の塩を含有する水性インク組成物。

7. フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアルカノールアミン塩、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩またはアンモニウム塩である請求の範囲第6項に記載の水性インク組成物。

8. フタロシアニン化合物の塩がフタロシアニン化合物のアンモニウム塩である

請求の範囲第 6 項に記載の水性インク組成物。

9. 水及び水溶性有機溶剤を含有する請求の範囲第 6 項に記載の水性インク組成物。

10. 水性インク組成物中の無機塩の含有量が 1 質量%以下である請求の範囲第 6 項に記載の水性インク組成物。

11. 水性インク組成物がインクジェット記録用である請求の範囲第 6 項に記載の水性インク組成物。

12. インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求の範囲第 6 項に記載の水性インク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法。

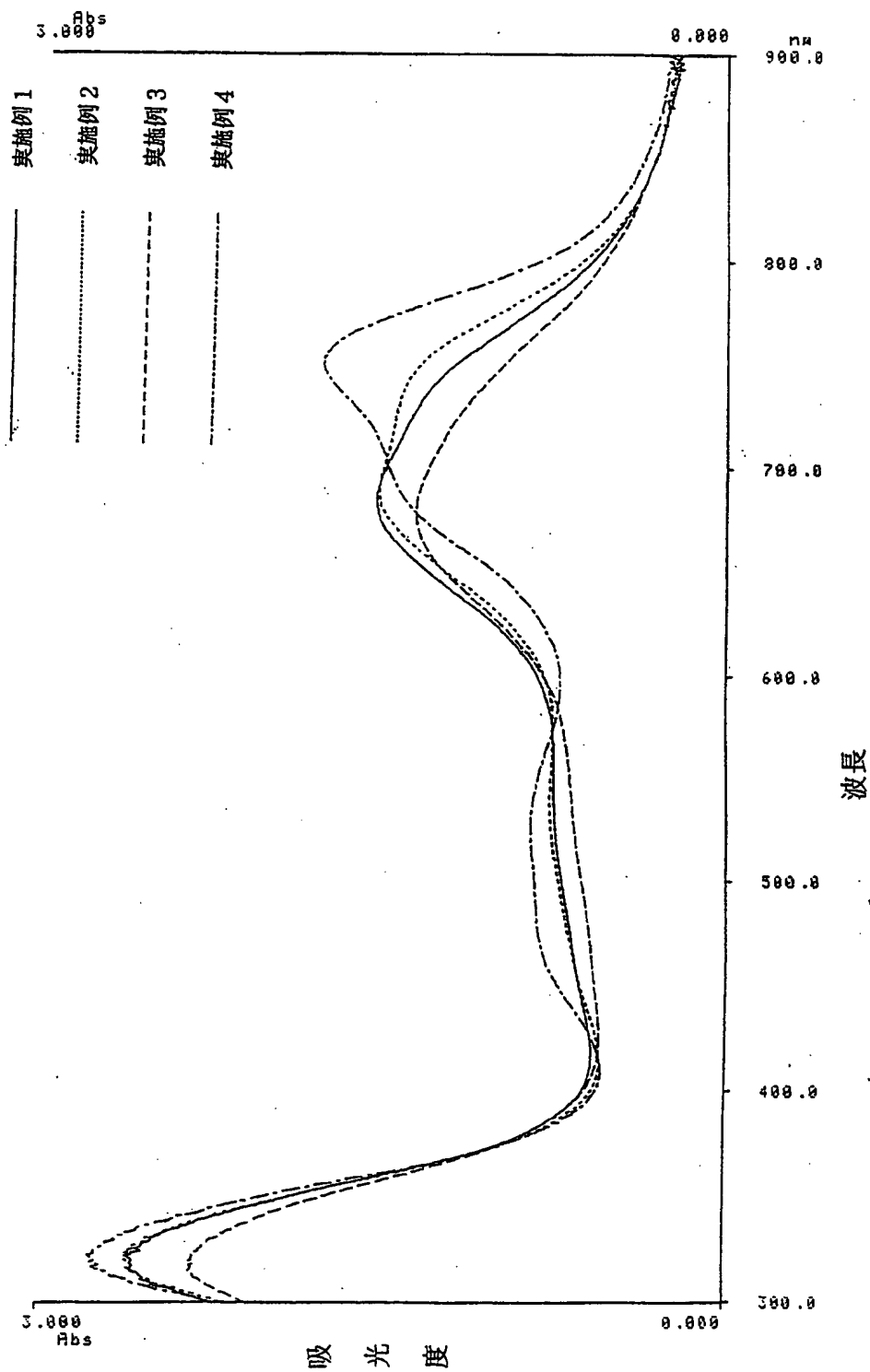
13. 被記録材が情報伝達用シートである請求の範囲第 12 項に記載のインクジェット記録方法。

14. 請求の範囲第 6 項に記載の水性インク組成物を含有する容器。

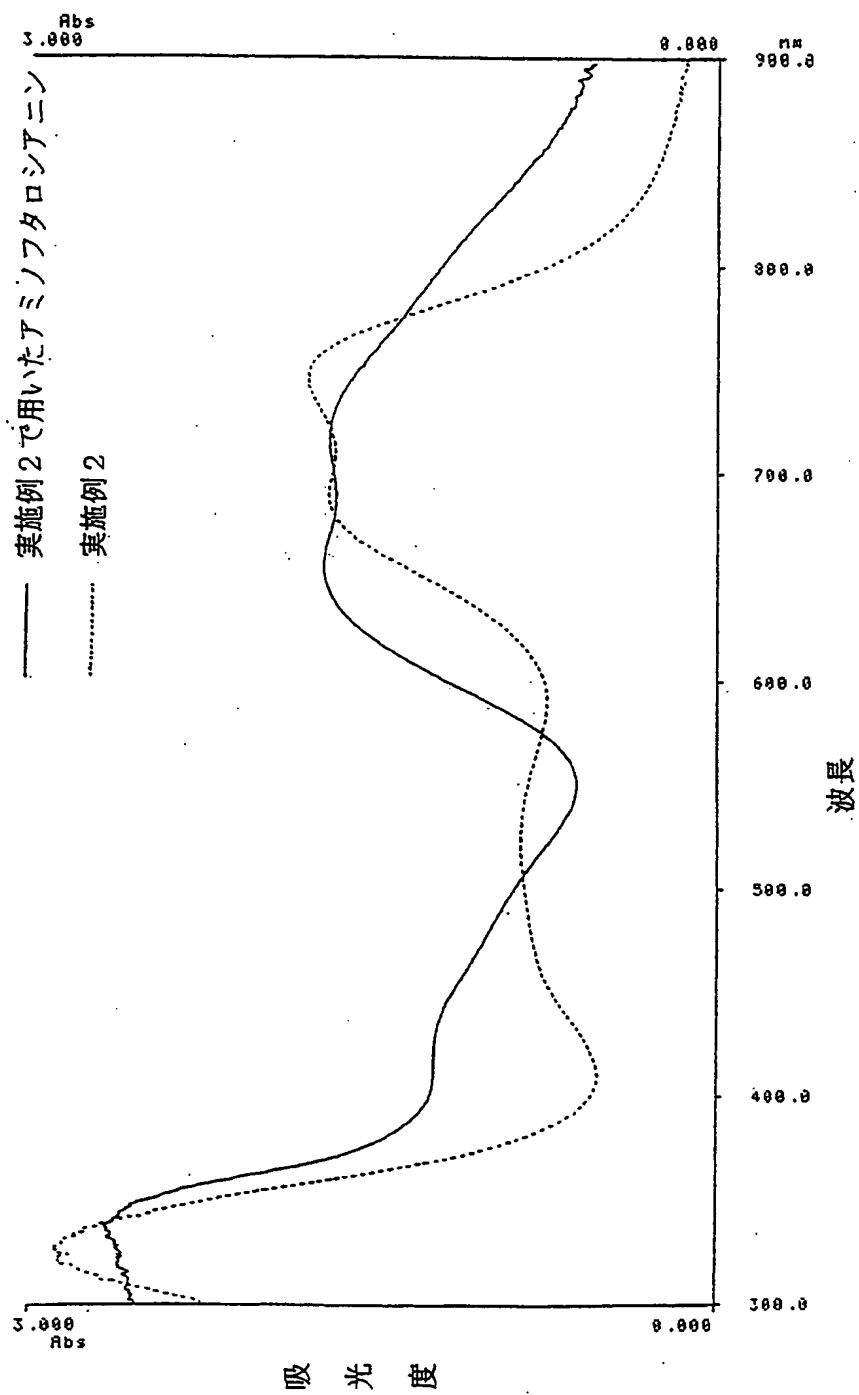
15. 請求の範囲第 14 項に記載の容器を有するインクジェットプリンタ。

16. 請求の範囲第 2 項に記載のフタロシアニン化合物またはその塩を有する着色体。

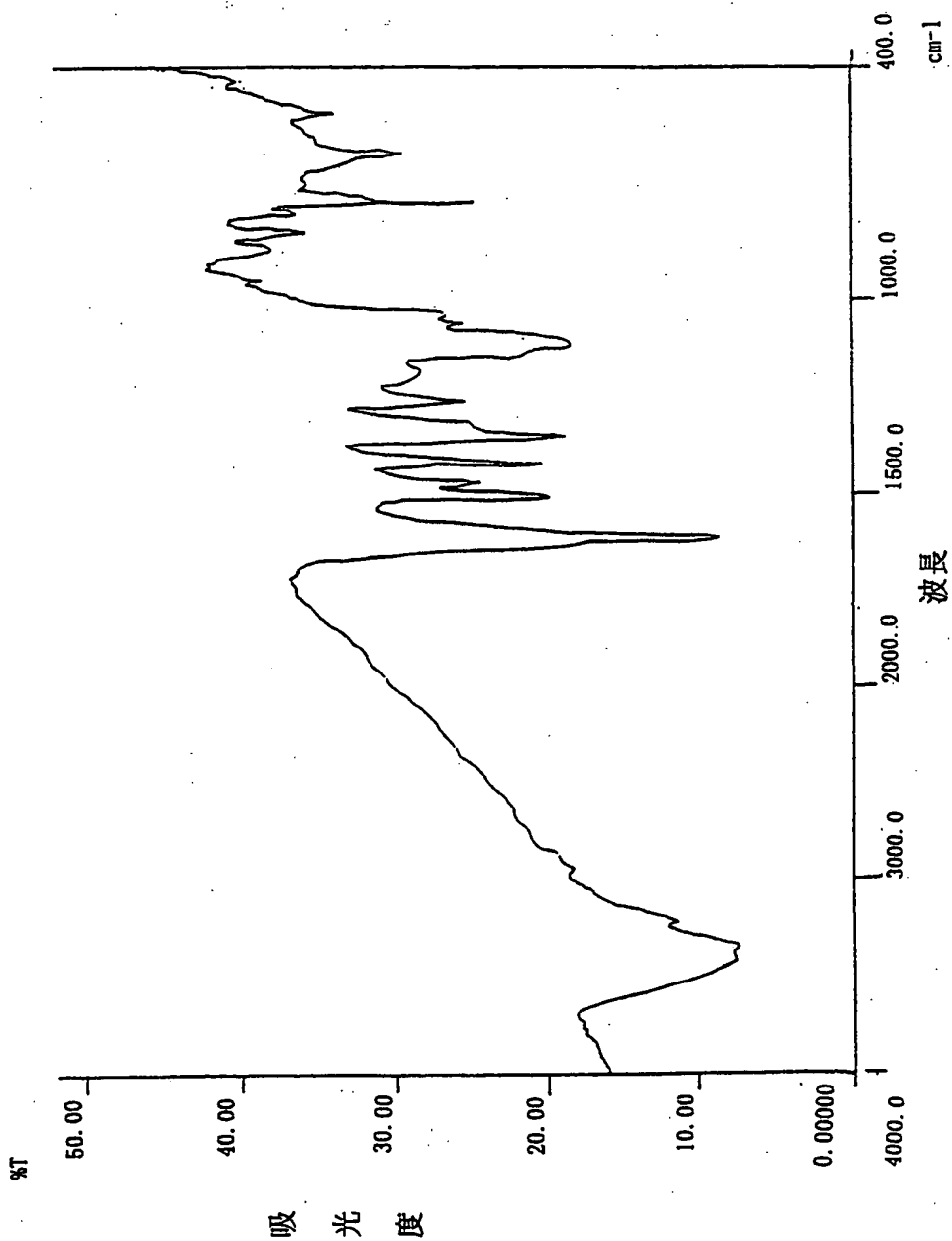
第1図

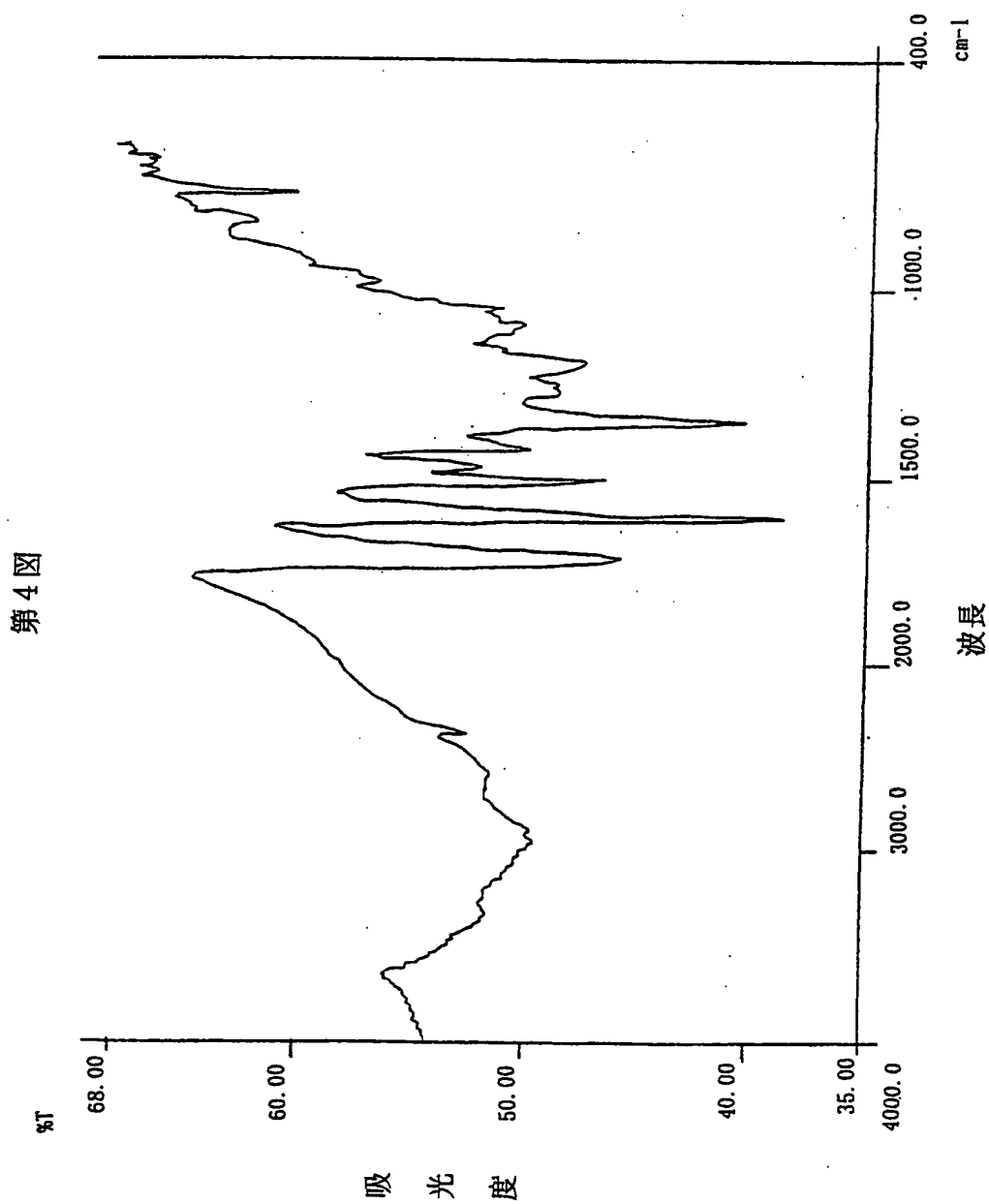


第2図



第3図





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D487/22, C09B47/22, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D487/22, C09B47/22, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-38587, A2 (Doujin Kagaku Kenkyusho K.K.), 19 February, 1991 (19.02.91) (Family: none)	1-3
A	JP, 9-77983, A2 (Orient Chem. Ind. Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97) (Family: none)	1-16
A	EP, 173436, A2 (Imperial Chemical Industry), 05 March, 1986 (05.03.86) & JP, 61-64762, A2 & US, 4634555, A	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 May, 2000 (15.05.00)

Date of mailing of the international search report
23 May, 2000 (23.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D487/22, C09B47/22, C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D487/22, C09B47/22, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 3-38587, A2 (株式会社同仁化学研究所) 19. 2月. 1991 (19. 02. 91) (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 9-77983, A2 (オリエント化学工業株式会社) 25. 3月. 1997 (25. 03. 97) (ファミリーなし)	1-16
A	EP, 173436, A2 (インペリアル・ケミカル・インダストリー) 5. 3月. 1986 (05. 03. 86) & J P, 61-64762, A2 & US, 4634555, A	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 05. 00

国際調査報告の発送日

23.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4 P

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3490